

CALCUL SEMI-EMPIRIQUE DE LA DISTRIBUTION ELECTRONIQUE DANS HF

LES SONDES A RESONANCE DANS LES PLASMAS

THESES PRESENTEES A LA
FACULTE DES SCIENCES DE NANCY
POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR
DE L'UNIVERSITE DE NANCY PAR
Guillermo David Lopez-Castillo,
DIPLOME DE L'ECOLE DE SCIENCES
CHIMIQUES DE L'UNIVERSITE DE
GUANAJUATO, MEXIQUE.

Soutenues le 4 Mars 1966, devant la Commission d'Examen

Président : M. J. BARRIOL

Examineurs : MM. J. REGNIER
M. FELDEN

UDART & CLÉMENT

RELIEURS

11, RUE SAINTE-ANNE, 11

TÉLÉPH. 52.80.09 - NANCY



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555020_0031

CALCUL SEMI-EMPIRIQUE DE LA DISTRIBUTION ELECTRONIQUE DANS HF

LES SONDES A RESONANCE DANS LES PLASMAS

THESES PRESENTEES A LA
FACULTE DES SCIENCES DE NANCY
POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR
DE L'UNIVERSITE DE NANCY PAR
Guillermo David Lopez-Castillo,
DIPLOME DE L'ECOLE DE SCIENCES
CHIMIQUES DE L'UNIVERSITE DE
GUANAJUATO, MEXIQUE.

Soutenues le 4 Mars 1966, devant la Commission d'Examen

Président : M. J. BARRIOL

Examineurs : MM. J. REGNIER
M. FELDEN

Doyen : M. AUBRYAssesseur : M. GAYDoyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - URION - ROUBAULT.Professeurs honoraires : MM. CROZE - RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JULY - LAPORTE - EICHHORN - GODEMENT - DUBREUIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MALLEMANN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL.Maîtres de conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET.Professeurs

MM.			
URION	Chimie biologique	* MALAPRADE	Chimie
DELSARTE	Analyse supérieure	MANGENOT	Botanique
ROUBAULT	Géologie	GAYET	Physiologie
CHAPPELLE	Mécanique rationnelle	BONVALET	Mécanique appliquée
VEILLET	Biologie animale	HADNI	Physique
BARRIOL	Chimie théorique	* BASTICK	Chimie
BIZETTE	Physique	* KERN	Minéralogie
GUILLIEN	Electronique	DUCHAUFOR	Pédologie
GIBERT	Chimie physique	GARNIER	Agronomie
LEGRAS	Mécanique rationnelle	* WEPPE	Minéralogie appliquée
BOLFA	Minéralogie	NEEL	Chimie organ. industr.
NICLAUSE	Chimie	BERNARD	Géologie appliquée
FAIVRE	Physique appliquée	* CHAMPIER	Physique
AUBRY	Chimie minérale	* GAY	Chimie biologique
COPPENS	Radiogéologie	* REGNIER	Physico-chimie
DUVAL	Chimie	STEPHAN	Zoologie
FRUHLING	Physique	* CONDE	Zoologie
HILLY	Géologie	* WERNER	Botanique
LE GOFF	Génie Chimique	EYMARD	Calcul differ. et integ.
SUHNER	Physique expérimentale	LEVISALLES	Chimie organique
CHAPON	Chimie biologique	Mme HERVE	Méthodes mathémat. de
HEROLD	Chimie minérale industr.		la physique
SCHWARTZ B.	Exploitation minière	* GOSSE	Mécanique physique

Maîtres de Conférences

Mme			
BASTICK	Chimie MPC (Epinal)	FLECHON	Physique M.P.C.
MM.		Melle HUET	Mathémat. S.P.C.N.
GUDEFIN	Physique	VIGNES	Métallurgie
ROCCI	Géologie	BALESDENT	Thermodyn. chim. appl.
VUILLAUME	Psychophysiologie	BLAZY	Minéral. appl. (ENSG)
FRENTZ	Biologie animale	JANOT	Physique MPC (Epinal)
HORN	Physique propédeut.	JACQUIN	Pédologie et chim. agr.
LAFON	Physique (I.S.I.N.)	MAINARD	Physique M.G.P.

ANNEE SCOLAIRE 1965-1966

* Professeur titulaire à titre personnel

Maîtres de Conférences

(suite)

MM.			
MARI	Chimie (I.S.I.N.)	CACHAN	Entomologie appl.
AUROUZE	Géologie		(ENSA)
FELDEN	Physique theor.et nucl.	MARTIN	Chimie M.P.C.
DEVIOT	Physique du solide		

N...	Probabilités et statistiques
N...	Mécanique (I.S.I.N.)
N...	Mathématiques
N...	Mécanique expérimentale
N...	Génie chimique
N...	Mathématiques M.P.C.
N...	Mathématiques S.P.C.N.
N...	Mathématiques appliquées
N...	Mécanique des fluides (I.S.I.N.)
N...	Physiologie animale

AVANT-PROPOS

Ce travail a été proposé et dirigé par Monsieur le Professeur J.BARRIOL. Je suis heureux de lui exprimer ici ma reconnaissance profonde pour son accueil, pour sa bienveillance et son enseignement.

Je remercie également mes parents et tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
Partie I. METHODE DE CALCUL	2
Signification des symboles	3
Développement des Calculs	4
Application du Théorème du Viriel	9
Partie II. CALCULS NUMERIQUES ET PRESENTATION DES RESULTATS.	15
Optimisation des Paramètres	15
Valeurs employées pour les constantes	16
Tableau I	18
Tableau II	20
Partie III. DISCUSSION DE LA METHODE EMPLOYEE ET DES RESULTATS OBTENUS.	23
CONCLUSION	27
Annexe I	28
Annexe II	30
BIBLIOGRAPHIE	32

INTRODUCTION

La molécule de HF a fait l'objet de nombreux calculs de mécanique quantique car elle représente un système déjà suffisamment complexe pour que les différentes theories appliquées à des systèmes multiélectroniques puissent être éprouvées. En même temps, elle représente un système suffisamment simple pour être traitée aisément par les méthodes de calcul dont on dispose actuellement.

Le présent travail est aussi un essai d'application aux molécules diatomiques de la methode de calcul présentée par J.BARRIOL et J.REGNIER en 1953 ⁽¹⁾ et qui a été utilisée avec succès à l'analyse de molécules, telles que l'éthylène et le butadiène ⁽²⁾⁽³⁾ et au calcul variationnel des polarisabilités ioniques ⁽⁴⁾.

Dans la première partie de ce travail sont exposés les calculs correspondant au système HF. Dans une seconde partie, on présente les résultats numériques. La dernière partie est consacrée à l'analyse de ces résultats et à leur comparaison avec les données de la littérature.

PARTIE I

METHODE DE CALCUL

On envisage le système formé par un ion F^- et un ion H^+ (H^+ considéré comme une perturbation de F^-) qui s'approchent de l'infini à la distance d'équilibre, soit la valeur expérimentale $0,9171 \text{ \AA}$.

Dans tous les calculs, on tient compte uniquement des 8 électrons 2 s et 2 p de l'ion F^- car on suppose que les 2 électrons 1 s donnent, avec le noyau de F, un champ de symétrie sphérique qui dépend d'une charge apparente attribuée au dit noyau. Ainsi la fonction d'onde comprend uniquement les 8 électrons 2 s et 2 p, et l'énergie de l'ion F^- qui interviendra dans ce calcul est uniquement l'énergie de ces 8 électrons. Cette remarque est valable tout au long de cet exposé.

La limitation indiquée ci-dessus semble ne pas beaucoup affecter le moment dipolaire total ni la constante de force, mais par contre cela pose quelques difficultés dans l'interprétation de l'énergie comme nous le montrerons dans la deuxième partie de ce travail.

L'intérêt fondamental de la méthode appliquée se trouve dans le fait que l'ion H^+ est considéré comme une perturbation et surtout que l'emploi de la formule (8), (présentée par J.BARRIOL et J.REGNIER⁽¹⁾), élimine dans les calculs l'opérateur Hamiltonien et par là, l'expression de l'énergie potentielle du système envisagé. Cette expression est généralement mal connue et elle oblige à une série d'hypothèses et d'approximations qui enlève de l'exactitude aux résultats.

De ce fait disparaissent de notre calcul les intégrales qui considèrent les interactions électron-électron éliminant ainsi une des plus gênantes opérations.

Les orbitales employées sont du type de SLATER ; toutes les fonctions d'onde traitées sont orthonormées et là où cela est nécessaire, on se réfère à des coordonnées elliptiques pour effectuer les calculs correspondants.

Signification des Symboles.

On représente par :

Ψ_i : la fonction d'onde

H_i : l'Hamiltonien

E_i : l'énergie totale

T_i : l'énergie cinétique du système

où

i : sera F ou HF selon que l'on affaire à l'ion F^- ou à la molécule HF

e et M représentent la charge et la masse au repos de l'électron

h : est la constante de Planck

Les charges apparentes sont représentées par :

Z_H : pour celle du proton

Z_F : pour celle du noyau de F par rapport aux électrons 2 s et 2 p

Z_n : pour celle du noyau de F par rapport au proton

A : est la distance entre les noyaux de F et H

r_{Hs} et r_{Zs} sont les distances entre le s-ième électron et le noyau de H et entre le s-ième électron et le noyau de F respectivement.

a_0 : est le rayon de la première orbitale de l'atome d'hydrogène
 x_m, y_m et z_m sont les coordonnées cartésiennes du m-ième électron (le noyau du F étant à l'origine des coordonnées).

P : est un opérateur de permutation

C_1 et C_2 sont des constantes de normation des fonctions mono-électroniques et

A_0 et A_1 sont des coefficients constants du développement en série de la fonction d'onde Ψ_{HF} de l'équation (5)

μ : est le moment dipolaire

et pour simplifier l'écriture :

$$\phi_1(m) = \phi_{2z}(m) ; \phi_2(m) = \phi_{2Px}(m) ; \phi_3(m) = \phi_{2Py}(m) ; \phi_4(m) = \phi_{2Pz}(m)$$

Développement des Calculs.

$$(1) \quad H_F \Psi_F = E_F \Psi_F$$

$$(2) \quad H_{HF} \Psi_{HF} = E_{HF} \Psi_{HF}$$

$$(3) \quad \int \Psi_F^2 d\tau = 1$$

$$(4) \quad \int \Psi_{HF}^2 d\tau = 1$$

Selon WEISLINGER⁽⁴⁾, la fonction Ψ_{HF} peut être développée en série :

$$(5) \quad \Psi_{HF} = A_0 \Psi_F + A_1 z' \Psi_F ; \quad z' = \sum_{m=1}^{\infty} z_m$$

L'Hamiltonien sera :

$$(6) \quad H_{HF} = H_F - \frac{Z_H \epsilon^2}{r_H} + \frac{Z_H Z_n \epsilon^2}{A} ; \quad \frac{1}{r_H} = \sum_{s=1}^8 \frac{1}{r_{Hs}}$$

$$(7) \quad \langle z' \rangle_F = \int z' \psi_F^2 d\tau = 0 ; \quad \langle r^{-1} \rangle_F = \int \frac{1}{r_H} \psi_F^2 d\tau$$

$$\langle z' r_H^{-1} \rangle_F = \int z' \frac{1}{r_H} \psi_F^2 d\tau ; \quad \langle z'^2 r_H^{-1} \rangle_F = \int z'^2 \frac{1}{r_H} \psi_F^2 d\tau$$

$$\langle z'^2 \rangle_F = \int z'^2 \psi_F^2 d\tau$$

$$(8) \quad H_F z' \psi_F = z' H_F \psi_F - K \Delta \psi_F \quad (1) ; \quad \Delta \psi_F = \sum_{j=1}^8 \frac{\partial^2 \psi_F}{\partial z_j^2} ; \quad K = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 M}$$

à partir de l'équation (4) :

$$(9) \quad A_0^2 + A_1^2 \langle z'^2 \rangle_F = 1$$

alors on peut montrer facilement que :

$$(10) \quad E_{HF} - E_F = - Z_H \epsilon^2 [A_0^2 \langle r_H^{-1} \rangle_F + 2 A_0 A_1 \langle z' r_H^{-1} \rangle_F + A_1^2 \langle z'^2 r_H^{-1} \rangle_F]$$

$$+ 4 K A_1^2 + \frac{Z_H Z_n \epsilon^2}{A}$$

et si l'on prend comme fonction d'onde de l'ion F^- :

$$(11) \quad \psi_F = \frac{1}{\sqrt{8!}} \sum_P (-1)^P P [\phi_1(1) \alpha(1) \phi_1(2) \beta(2) \phi_2(3) \alpha(3) \phi_2(4) \beta(4)$$

$$\phi_3(5) \alpha(5) \phi_3(6) \beta(6) \phi_4(7) \alpha(7) \phi_4(8) \beta(8)]$$

où :

$$(12) \quad \phi_1 = C_1 r_z e^{-BZ_F r_z} ; \phi_2 = C_2 x e^{-BZ_F r_z} ; \phi_3 = C_2 y e^{-BZ_F r_z}$$

$$\phi_4 = C_2 z e^{-BZ_F r_z} ; B = \frac{1}{2 a_0}$$

$$(13) \quad \int \phi_i \phi_j d\tau = \delta_{ij} ; C_1^2 = \frac{B^5 Z_F^5}{3\pi} ; C_2^2 = 3 C_1^2$$

en employant éventuellement les coordonnées elliptiques :

$$(14) \quad \xi = \frac{r_F + r_H}{A} ; \eta = \frac{r_F - r_H}{A} ; z = \frac{A}{2} (\xi \eta + 1)$$

$$d\tau = \frac{A^3}{8} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi$$

coordonnées qui donnent pour résultat des intégrales du type :

$$(15) \quad [\xi^N] = \int_1^\infty \xi^N e^{-ABZ_F \xi} d\xi = \frac{N! e^{-ABZ_F}}{(ABZ_F)^{N+1}} \sum_{K=0}^N \frac{(ABZ_F)^K}{K!}$$

$$[\eta^N] = \int_1^{+1} \eta^N e^{-ABZ_F \eta} d\eta = \frac{N! e^{ABZ_F}}{(ABZ_F)^{N+1}} \sum_{K=0}^N \frac{(-ABZ_F)^K}{K!} - [\xi^N]^{(*)}$$

Dans les deux cas, la valeur de N varie de 0 à 5. Le développement des intégrales correspondantes est présenté dans l'annexe I.

(*)

En ce qui concerne les intégrales $\langle z'^2 \rangle_F$; $\langle r_H^{-1} \rangle_F$; $\langle z' r_H^{-1} \rangle_F$ et $\langle z'^2 r_H^{-1} \rangle_F$ on a, après avoir effectué toutes les permutations possibles (**) dans la fonction d'onde (11) :

$$(16) \quad \langle z'^2 \rangle_F = 2 \int z^2 \phi_1^2 d\tau + 2 \int z^2 (\phi_2^2 + \phi_3^2 + \phi_4^2) d\tau - 4 \left[\int z \phi_1 \phi_4 d\tau \right]^2$$

$$= \frac{35}{3 B^2 Z_F^2}$$

Les autres intégrales doivent être calculées dans un système de coordonnées elliptiques et alors on obtient comme résultat :

$$(17) \quad \langle r_H^{-1} \rangle_F = 2 \int \frac{1}{r_H} \phi_1^2 d\tau + 2 \int \frac{1}{r_H} (\phi_2^2 + \phi_3^2 + \phi_4^2) d\tau$$

$$= \frac{A^4 (BZ_F)^5}{3} ([\xi^3] [n^0] + 3 [\xi^2] [n^1] + 3 [\xi^1] [n^2] + [\xi^0] [n^3])$$

$$(18) \quad \langle z' r_H^{-1} \rangle_F = 2 \int z \frac{1}{r_H} \phi_1^2 d\tau + 2 \int z \frac{1}{r_H} (\phi_2^2 + \phi_3^2 + \phi_4^2) d\tau - 4 \int z \phi_1 \phi_4 d\tau$$

$$- \int \frac{1}{r_H} \phi_1 \phi_4 d\tau$$

$$= \frac{(ABZ_F)^5}{6} ([\xi^4] [n^1] + [\xi^1] [n^4] + [\xi^3] [n^0] + [\xi^0] [n^3] + 3 [\xi^3] [n^2]$$

$$+ 3 [\xi^2] [n^3] + 3 [\xi^2] [n^1] + 3 [\xi^1] [n^2])$$

$$- \frac{5 (ABZ_F)^4}{12} ([\xi^3] [n^1] + 2 [\xi^2] [n^2] + [\xi^1] [n^3] + [\xi^2] [n^0] + 2 [\xi^1] [n^1]$$

$$+ [\xi^0] [n^2])$$

(**)

L. PAULING, E. WILSON - *Introduction to Quantum Mechanics.*
Mc Graw Hill Book Co. Inc., p. 239-40 (1935).

$$\begin{aligned}
 (19) \quad & \langle z'^2 r_H^{-1} \rangle_F = 2 \int z^2 \frac{1}{r_H} \phi_1^2 d\tau + 2 \int z^2 \frac{1}{r_H} (\phi_2^2 + \phi_3^2 + \phi_4^2) d\tau \\
 & + 4 \left[\int z \phi_1 \phi_4 d\tau \right]^2 \left[\int \frac{1}{r_H} \phi_1^2 d\tau + \int \frac{1}{r_H} \phi_4^2 d\tau \right] \\
 & - 4 \int z \phi_1 \phi_4 d\tau \int z \frac{1}{r_H} \phi_1 \phi_4 d\tau + \langle r_H^{-1} \rangle_F \langle z'^2 \rangle_F \\
 & - 2 \left[\int z^2 \phi_1^2 d\tau \int \frac{1}{r_H} \phi_1^2 d\tau + \int z^2 \phi_2^2 d\tau \int \frac{1}{r_H} \phi_2^2 d\tau \right. \\
 & \quad \left. + \int z^2 \phi_3^2 d\tau \int \frac{1}{r_H} \phi_3^2 d\tau + \int z^2 \phi_4^2 d\tau \int \frac{1}{r_H} \phi_4^2 d\tau \right] \\
 & \frac{A^6 (BZ_F)^5}{12} ([\xi^5] [n^2] + 3[\xi^4] [n^3] + 3[\xi^3] [n^4] \\
 & \quad + [\xi^2] [n^5] + 2[\xi^4] [n^1] + 6[\xi^3] [n^2] + 6[\xi^2] [n^3] \\
 & \quad + 2[\xi^1] [n^4] + [\xi^3] [n^0] + 3[\xi^2] [n^1] + 3[\xi^1] [n^2] + [\xi^0] [n^3]) \\
 & - \frac{5A^5 (BZ_F)^4}{24} ([\xi^4] [n^2] + 2[\xi^3] [n^3] + [\xi^2] [n^4] + 2[\xi^3] [n^1] \\
 & \quad + 4[\xi^2] [n^2] + 2[\xi^1] [n^3] + [\xi^2] [n^0] + 2[\xi^1] [n^1] + [\xi^0] [n^2]) \\
 & + \frac{25 A^4 (BZ_F)^3}{72} ([\xi^3] [n^0] + [\xi^0] [n^3] + 9[\xi^2] [n^1] + 9[\xi^1] [n^2] \\
 & \quad + 3[\xi^3] [n^2] + 3[\xi^2] [n^3] + 3[\xi^1] [n^0] + 3[\xi^0] [n^1]) \\
 & + \langle r_H^{-1} \rangle_F \langle z'^2 \rangle_F - \frac{7 A^4 (BZ_F)^3}{12} ([\xi^3] [n^0] + 3[\xi^2] [n^1] \\
 & \quad + 3[\xi^1] [n^2] + [\xi^0] [n^3]) - \frac{3 A^4 (BZ_F)^3}{4} ([\xi^3] [n^2] \\
 & \quad + 2[\xi^2] [n^1] + 2[\xi^1] [n^2] + [\xi^2] [n^3] + [\xi^1] [n^0] + [\xi^0] [n^1])
 \end{aligned}$$

Application du théorème du Viriel.

Comme résultat de l'analyse antérieure ($E_{HF} - E_F$) est une fonction de A_0, A_1, Z_F, Z_n, Z_H et A .

Si l'on suppose connue la valeur des paramètres nommés, l'ordre des opérations à suivre serait : calculer les intégrales (15) ; substituer les résultats dans les expressions (16), (17), (18) et (19) et enfin calculer (10) au moyen des valeurs ainsi obtenues.

Mais tous ces paramètres doivent être ajustés ; on en trouvera la technique et les résultats numériques dans les sections suivantes. Pour l'instant, il sera indiqué seulement que le problème de l'ajustement de A_0 et A_1 est résolu en employant le théorème du Viriel, les paramètres étant choisis tels que la valeur trouvée pour l'énergie (équation 10) puisse satisfaire aux conditions imposées par le théorème.

$$\begin{aligned}
 (20) \quad E_F &= - \bar{T}_F = - \bar{T}_{1s_F} - \bar{T}_{2s_F} - \bar{T}_{2p_F} = - \bar{T}_{1s_F} - \bar{T}_{2F} \\
 E_{HF} &= - \bar{T}_{HF} = - \bar{T}_{1s_{HF}} - \bar{T}_{2s_{HF}} - \bar{T}_{2p_{HF}} = - \bar{T}_{1s_{HF}} - \bar{T}_{2HF} \\
 E_{HF} - E_F &= - \bar{T}_{1s_{HF}} + \bar{T}_{1s_F} - (\bar{T}_{2HF} - \bar{T}_{2F})
 \end{aligned}$$

Si nous avons considéré l'orbitale 1 s, alors la valeur exacte de l'énergie aurait été :

$$(21) \quad E_{HF} - E_F = E_{1s_{HF}} - E_{1s_F} + E_{2_{HF}} - E_{2F}$$

(l'énergie de répulsion nucléaire est comprise en $E_{2_{HF}}$).
d'où si :

$$(22) \quad \Delta \bar{T} = - \bar{T}_{1s_{HF}} + \bar{T}_{1s_F} \quad \text{et} \quad \Delta E = E_{1s_{HF}} - E_{1s_F}$$

et en faisant (20) égale à (21) :

$$(23) \quad E_{2_{HF}} - E_{2F} = - (\bar{T}_{2_{HF}} - \bar{T}_{2F}) + \Delta \bar{T} - \Delta E$$

mais comme on considère uniquement les électrons 2 s et 2 p, cela revient à poser :

$$(24) \quad \Delta \bar{T} - \Delta E = 0$$

cette hypothèse modifiera obligatoirement les résultats comme nous le montrerons plus loin.

En la supposant valable, nous aurons :

$$(25) \quad \bar{T}_F = - \frac{K}{2} \int \Psi_F \Delta \Psi_F d\tau ; \quad \Delta = \sum_{i=1}^8 \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right)$$

$$\bar{T}_F = - E_F = - K \left[\int \phi_1 \Delta \phi_1 d\tau + \int (\phi_2 \Delta \phi_2 + \phi_3 \Delta \phi_3 + \phi_4 \Delta \phi_4) d\tau \right]$$

$$\bar{T}_F = \frac{10 \text{ KB}^2 Z_F^2}{3}$$

$$(26) \quad \overline{T}_{HF} = - \frac{K}{2} \int \Psi_{HF} \Delta \Psi_{HF} d\tau$$

on peut montrer facilement que :

$$(27) \quad \Delta z' \Psi_F = z' \Delta \Psi_F + 2 D \Psi_F$$

En employant (5) et (27), il est aisé de vérifier que :

$$(28) \quad \overline{T}_{HF} = - \frac{K}{2} [A_0^2 \int \Psi_F \Delta \Psi_F d\tau + 2 A_0 A_1 \int z' \Psi_F \Delta \Psi_F d\tau + A_1^2 \int z'^2 \Psi_F \Delta \Psi_F d\tau \\ + 2 A_0 A_1 \int \Psi_F D \Psi_F d\tau + 2 A_1^2 \int z' \Psi_F D \Psi_F d\tau]$$

$$(29) \quad \int \Psi_F \Delta \Psi_F d\tau = - \frac{20 B^2 Z_F^2}{\varepsilon}$$

$$(30) \quad \int z' \Psi_F \Delta \Psi_F d\tau = 0$$

$$(31) \quad \int z'^2 \Psi_F \Delta \Psi_F d\tau = 2 \int z^2 \phi_1 \Delta \phi_1 d\tau + 2 \int z^2 \phi_2 \Delta \phi_2 d\tau + 2 \int z^2 \phi_3 \Delta \phi_3 d\tau \\ + 2 \int z^2 \phi_4 \Delta \phi_4 d\tau - 2 \int z \phi_1 \phi_4 d\tau [\int z \phi_1 \Delta \phi_4 d\tau + \int z \phi_4 \Delta \phi_1 d\tau] \\ - 4 [\int z \phi_1 \phi_4 d\tau]^2 [\int \phi_1 \Delta \phi_1 d\tau + 2 \int \phi_2 \Delta \phi_2 d\tau + 2 \int \phi_3 \Delta \phi_3 d\tau \\ + \int \phi_4 \Delta \phi_4 d\tau] + 4 [\int z^2 \phi_1^2 d\tau + \int z^2 (\phi_2^2 + \phi_3^2 + \phi_4^2) d\tau] \\ \cdot [\int \phi_1 \Delta \phi_1 d\tau + \int \phi_2 \Delta \phi_2 d\tau + \int \phi_3 \Delta \phi_3 d\tau + \int \phi_4 \Delta \phi_4 d\tau] \\ - 2 [\int z^2 \phi_1^2 d\tau \int \phi_1 \Delta \phi_1 d\tau + \int z^2 \phi_2^2 d\tau \int \phi_2 \Delta \phi_2 d\tau \\ + \int z^2 \phi_3^2 d\tau \int \phi_3 \Delta \phi_3 d\tau + \int z^2 \phi_4^2 d\tau \int \phi_4 \Delta \phi_4 d\tau] = - \frac{668}{9}$$

$$(32) \quad \int \Psi_F^* D \Psi_F d\tau = 0$$

$$(33) \quad \int z' \Psi_F^* D \Psi_F d\tau = -4$$

$$(34) \quad \bar{T}_{HF} = -E_{HF} = \frac{10}{3} K [B^2 Z_F^2 A_0^2 + \frac{37}{3} A_1^2]$$

comme résultat de l'application du théorème du Viriel, nous avons donc :

$$(35) \quad E_{HF} - E_F = -(\bar{T}_{HF} - \bar{T}_F) = -\frac{10}{3} K [(A_0^2 - 1) B^2 Z_F^2 + \frac{37}{3} A_1^2]$$

En résolvant simultanément (9), (10) et (35) :

$$(36) \quad A_0^2 = 1 + \left(\frac{Y - D'}{2X} \right) \langle z'^2 \rangle_F ; \quad A_1^2 = \frac{D' - Y}{2X}$$

$$A_0 A_1 = + \frac{\sqrt{(2X + (Y - D') \cdot \langle z'^2 \rangle_F)(D' - Y)}}{2X}$$

où :

$$G = Z_H \epsilon^2 \left[\langle r_H^{-1} \rangle_F \langle z'^2 \rangle_F + \langle z' r_H^{-1} \rangle_F \right] + \frac{56}{9} K$$

$$X = G^2 + 4 Z_H^2 \epsilon^4 \langle z' r_H^{-1} \rangle_F^2 \langle z'^2 \rangle_F$$

$$Y = 2 Z_H \epsilon^2 \left(\frac{Z_H Z_n}{A} - \langle r_H^{-1} \rangle_F \right) G - 4 Z_H^2 \epsilon^4 \langle z' r_H^{-1} \rangle_F^2$$

$$D' = + \sqrt{Y^2 - 4 X Z_H^2 \epsilon^4 \left(\frac{Z_H Z_n}{A} - \langle r_H^{-1} \rangle_F \right)^2}$$

d'où :

$$\begin{aligned}
 (37) \quad E_{HF} - E_F = & - Z_H \epsilon^2 \left[\left\{ 1 + \frac{(Y-D') \langle z'^2 \rangle_F}{2 X} \right\} \cdot \langle z'^{-1} \rangle_F \right. \\
 & + \frac{\sqrt{(2 X + (Y-D') \langle z'^2 \rangle_F)(D'-Y)}}{X} \cdot \langle z'^{-1} \rangle_F \\
 & \left. + \frac{(D'-Y)}{2X} \cdot \langle z'^2 z'^{-1} \rangle_F \right] + 4 K \frac{(D'-Y)}{2X} + \frac{Z_H Z_n \epsilon^2}{A}
 \end{aligned}$$

$$(38) \quad E_{HF} - E_F = \frac{10 K (Y-D')}{9 X}$$

(37) et (38) étant des formules équivalentes.

$$(39) \quad \mu = \epsilon A + \mu_e ; \quad \mu_e = - \int_{HF} \epsilon z' \psi^2 dt ; \quad \mu = \epsilon A - 2 A_0 A_1 \epsilon \langle z'^2 \rangle_F$$

Nous avons pris les signes positifs pour les racines de D' et du produit $A_0 A_1$, en raison d'une première analyse numérique de la fonction. Cette analyse a montré que le choix indiqué est le seul en accord avec une interprétation physique plausible.

Du fait que le produit $A_0 A_1$ est positif, on déduit que A_0 et A_1 sont du même signe et nous prenons la racine positive.

Pour le calcul de la constante de force f nous avons (*) :

$$(40) \quad f = \frac{2 (E - E_0)}{(\Lambda - \Lambda_0)^2}$$

$E = E_{HF} - E_F$ à la distance Λ ,

$E_0 = E_{HF} - E_F$ à la distance d'équilibre

$\Lambda_0 = 0,9171 \text{ \AA}$ distance d'équilibre.

(*)

J. BARRIOL, *La Constitution des Molécules*, Gauthier-Villars Edit.
Paris, p.100 -1 (1958)

PARTIE II

CALCULS NUMERIQUES ET PRESENTATION DES RESULTATS

Les calculs numériques ont été effectués sur une machine CAB.500 de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy ; le langage employé dans la programmation a été le P.A.F. (Programmation Automatique de Formules).

Après une première analyse dans la CAB.500 et en accord avec les résultats les plus satisfaisants de cette première étude, nous avons choisi les intervalles de variation des différents paramètres. Alors nous avons rédigé un programme en langage ALGOL qui a été employé dans une machine CAE.510 du Centre de Calcul de l'Université de Nancy.

Optimisation des Paramètres ($A_0, A_1, Z_F, Z_n, Z_H, A$).

Le problème que présente l'ajustement des différents paramètres a été résolu de la façon suivante :

- I. Avec l'application du théorème du Viriel et la condition de normation de μ_{HF} , en éliminant A_0 et A_1 il reste une équation fonction de Z_F, Z_n, Z_H et A .
- II. Nous considérons Z_H égale à 1,0 et A égal à $0,9171 \text{ \AA}$. Donc le système est réduit aux paramètres Z_F et Z_n .
- III. On fixe une valeur pour Z_n et on calcule la valeur de Z_F pour laquelle $(E_{HF} - E_F)$ est minimum.

IV. On suppose que dans l'intervalle de $0,9171$ à $0,9371 \text{ \AA}$, la courbe de potentiel est une parabole et, en utilisant cette supposition, on recherche (annexe II) si la valeur minimum calculée de $(E_{HF} - E_F)$ (à la distance $0,9171 \text{ \AA}$) correspond au minimum de la courbe de potentiel.

V. On fixe une nouvelle valeur de Z_n et par le même processus on recommence les opérations jusqu'à ce que IV montre que le minimum de la courbe de potentiel coïncide avec la valeur de A égale à $0,9171 \text{ \AA}$.

Valeurs employées pour les constantes (*).

(41)

$$\epsilon = 4,80286 \cdot 10^{-10} \text{ u.e.s.} ; \epsilon = 3,7945522 \sqrt{\text{\AA.e.v.}}$$

$$\frac{h}{2\pi} = 1,05443 \cdot 10^{-27} \text{ erg.sec.} ;$$

$$M = 9,1083 \cdot 10^{-28} \text{ g.}$$

qui donnent comme résultat :

$$\begin{aligned} K &= 7,61937582 \text{ e.v.} \times \text{\AA}^2 \\ B &= \frac{1}{2a_0} = \frac{1}{2,0,529172 \text{ \AA}} ; B = 0,94487239 \times \text{\AA}^{-1} \\ A &= 0,9171 \text{ \AA} \end{aligned}$$

(*)

Fundamental Formulas of Physics. - Edited by Donald H. MENZEL.
Vol.1 , p.149-50 (1960)

Le calcul fait avec les données de la colonne à droite donne pour l'énergie, un résultat en e.v. et pour μ une valeur en unités $\text{\AA} \sqrt{\text{\AA.e.v}}$ qu'il faut multiplier par 1,2657014 pour que le résultat soit exprimé en Debye.

A_0 est sans dimension ; A_1 a pour unités $\text{\AA}^{-1}$

Une fois obtenue la valeur optimale de tous les paramètres, la constante de force f peut être calculée en prenant pour A la valeur 0,9371 $\text{\AA}$ au lieu de 0,9171 $\text{\AA}$ dans la formule (37) et en remplaçant le résultat dans la formule (42).

$$(42) \quad f = 8,0103.10^7 (E_{0,9371} - E_0) \frac{dy}{cm.}$$

Pour ce cas particulier, la formule (42) a été obtenue à partir de la formule (40).

Pour avoir une idée approximative de l'influence de l'hypothèse (24) sur les valeurs résultantes, nous avons donné plusieurs valeurs à la différence $(\Delta\bar{T} - \Delta E)$ et nous avons analysé leur influence sur A_0 , A_1 , $E_{HF} - E_F$, Z_F , Z_n , μ et f . Les résultats de ces calculs sont donnés dans le tableau I.

$(E_{HF} - E_F)$ a été interprété comme la différence d'énergie qui existe entre l'énergie de la molécule et l'énergie du système formé par les ions F^- et H^+ lorsqu'ils se trouvent séparés par une distance infinie.

A partir de la valeur de $(E_{HF} - E_F)$ ainsi trouvée, nous pouvons calculer l'énergie de dissociation de la molécule en appliquant la formule :

$$(43) \quad D_e = (E_{HF} - E_F) + \text{énergie d'ionisation de H} - \text{affinité électronique de F.}$$

La valeur ($E_{HF}-E_F$) rapportée au tableau I comme une valeur expérimentale a été calculée à partir des données expérimentales de tous les autres termes de l'équation (43). Au tableau I, nous présentons entre parenthèses la valeur de $E_{HF}-E_F$ calculée à partir des valeurs de A_0 , A_1 et Z_F données dans le même tableau en faisant la correction d'orthonormalisation de $\phi_{2s}(m)$ à $\phi_{1s}(m)$, ce qui améliore considérablement les résultats.

Au tableau II, nous avons consigné les résultats théoriques et expérimentaux trouvés dans la littérature ; ils peuvent être comparés avec ceux que nous avons obtenus pour $\Delta\bar{T}-\Delta E = 0$. Dans ce tableau sont présentées uniquement les valeurs du moment dipolaire et de l'énergie de dissociation.

TABLEAU I

($A = 0,9171$; $Z_H = 1,0$)

$\Delta\bar{T}-\Delta E$ e.v.	$(E_{HF}-E_F)$ e.v.	Z_n	Z_F	A_0	A_1 ($\text{\AA}^{-1}$)	μ (Debye)	$f \cdot 10^{-5}$ dy./cm
0,4	- 3,58316 (-13,21764) (h)	7,82228	4,55398	0,922913	0,485021	1,69532	9,70075
0,0	- 3,62414 (-12,39018) (h)	7,82954	4,59258	0,931336	0,462646	1,84038	9,56729
0,4	- 3,65523 (-11,52525) (h)	7,83637	4,63623	0,939744	0,438467	1,99841	9,47804
leur péri- ntale	-16,03 (g) -15,48 (l) (d)					1,73 à 1,91(f)	8,833(1)(c) 9,5693 (e)
leurs ater		7,3 (1) (a)	4,85 (1) (b)				

(1) J.BARRIOL, La Constitution des Molécules,
Gauthier-Villars Editeur (1958)

- (a) En tenant compte de l'effet d'écran des électrons 1 s ;
page 38.
- (b) Pour un électron du groupe 2 s ou 2 p ; page 38.
- (c) page 109
- (d) Calculé à partir de l'affinité électronique de F ; page 60
et en supposant $E_{HF} - E_F = D_e$ - énergie ion.H + affinité élec-
tronique F.

-
- (e) Calculé à partir des données empruntées à la littérature⁽⁹⁾
par la formule :

$$f = 5,8883.10^{-2} \mu_A w_e^2 \frac{dy.}{cm}$$

Fundamental Formulas of Physics, Dover, vol.2, p.480 (1960)

- (f) cf. Table II
- (g) Calculé à partir de l'affinité électronique de F employée
par KASTLER⁽⁷⁾.
- (h) Calculé à partir des valeurs de A_O , A_1 et Z_F obtenues et
en faisant la correction d'orthonormalisation de $\phi_{2s}(m)$
à $\phi_{1s}(m)$.

TABLEAU II

	μ Debye	D_e énergie de dis- sociation (e.v.)
aleur xpérimentale	1,91 ⁽¹⁰⁾ 1,83 $\pm$ 0,05 ⁽¹¹⁾ 1,8195 $\pm$ 0,0026 ⁽¹²⁾ 1,818 $\pm$ 0,008 ⁽¹¹⁾ (a) 1,74 ⁽¹³⁾ (b) 1,73 ⁽¹⁶⁾	-6,66 ⁽¹⁸⁾ (x) -6,64 ⁽⁷⁾ -6,08 ⁽¹³⁾ -6,07 ⁽¹⁹⁾ -6,06 $\pm$ 0,2 ⁽¹⁶⁾ (y)
.KASTLER ⁽⁶⁾⁽⁷⁾	3,029 (c)(e)	-5,049 (c)(e)
.KASTLER ⁽⁶⁾⁽⁷⁾	3,006 (c)(d)	-5,0246(c)(d)
.KASTLER ⁽⁶⁾⁽⁷⁾	2,756 (c)(d)(g)	-5,574 (c)(d)(g)
.KASTLER ⁽⁶⁾⁽⁷⁾	2,746 (c)(e)(g)	-5,770 (c)(e)(g)
.KASTLER ⁽⁶⁾⁽⁷⁾	2,717 (c)(d)(f)	-5,2911 (c)(d)(f)
.KASTLER ⁽⁶⁾⁽⁷⁾	2,677 (c)(e)(f)	-5,3945 (c)(e)(f)
.B.F.DUNCAN ⁽¹⁸⁾	2,6474(h)	-6,52 (h)
.B.F.DUNCAN ⁽¹⁸⁾	2,5276(i)	-7,94 (i)
.C. HURLEY ⁽²¹⁾	2,35	-5,59
R. MOCCIA ⁽²⁰⁾	2,104 (n)	-
ARO and ALLEN ⁽¹⁴⁾	1,988 (j)	-2,1121
.CLEMENTI ⁽²³⁾	1,984 (m)	-
.CLEMENTI ⁽²³⁾	1,970 (l) (m)	-
Présent Calcul	1,840	+6,34(cf.(g)Tableau I) (-2,426037)(cf.(g) et (h) Tableau I) +5,796(cf.(1)(d)Tableau I) (-2,970037)(cf.(1) (d)(h) Tableau I)
ARO and ALLEN ⁽¹⁴⁾	1,835 (k)	-2,1121
R.K.NESBET ⁽²⁵⁾	1,827	-
MUKHERJI and KARPLUS ⁽²⁶⁾	1,821 (u)	-
.R.MUELLER ⁽²⁷⁾	1,56 (q)	-4,4832
.A.BALLINGER ⁽²⁸⁾	1,49	-2,42 (v)
.J.RANSIL ^(16,17)	1,44 (t)	-2,56 (t)
.KASTLER ⁽⁶⁾⁽⁷⁾	1,26 (e)	-1,0337 (e)
.KASTLER ⁽⁶⁾⁽⁷⁾	1,236 (d)	-1,2807 (d)
.J.RANSIL ⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾	1,12 (s)	-1,34 (s)
.KASTLER ⁽⁶⁾⁽⁷⁾	0,9261 (d)(z)	-1,9559 (d)(z)
ARO and ALLEN ⁽¹³⁾	0,9261	-1,3699
.J.RANSIL ⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾	0,878 (r)	-1,21 (r)
.KRAUSS ⁽¹⁹⁾	0,87 (v)	-1,1 (v)
.R.MUELLER ⁽²⁷⁾	0,67 (p)	-3,67798
.R.MUELLER ⁽²⁷⁾	0,86 (o)	+2,6355
R.K.NESBET ⁽²⁴⁾	-	-4,409

- (a) R.E.WEISS - Valeur expérimentale par la méthode de la résonance électrique - MIT Dissertation (1961)
- (b) KARO and ALLEN - Communication privée de G.A.KUIPERS de la Eastman Kodak Company.
- (c) Considérant les données expérimentales d'affinité électronique de F et d'énergie d'ionisation de l'hydrogène -(COULSON and DUNCANSON)(6 Detor, 5 STO)
- (d) En utilisant pour le fluor des orbitales du type de COULSON and DUNCANSON.
- (e) En utilisant pour le fluor des orbitales du type de SLATER, orthogonalisées.
- (f) Tenant compte aussi des termes correspondant à l'état H^-F^+
- (g) Tenant compte aussi des termes correspondant à l'état H^-F^+ et en augmentant le nombre de termes considérés dans les fonctions d'onde.
- (h) Solution rigoureuse de la méthode STO-LCAO
- (i) Solution dans laquelle on néglige le chevauchement des orbitales internes et externes.STO-LCAO
- (j) Orbitales de HARTREE FOCK (1 Detor) SCF-LCAO-MO
- (k) Orbitales de HARTREE FOCK (7 Detor) SCF-LCAO-MO
- (l) Avec une fonction d'onde différente de celle qui donne pour résultat 1,984.
- (m) 1 Detor SCF-LCAO-MO optimisation partielle des paramètres de 16 STO.
- (n) 1 Detor SCF-OCE-MO optimisation partielle des paramètres de 21 STO.
- (o) Orbitales atomiques.
- (p) Orbitales moléculaires.
- (q) Orbitales semilocalisées.
- (r) Slater SCF-LCAO-MO
- (s) SCF-LCAO-MO optimum pour l'atome.
- (t) SCF-LCAO-MO optimum pour la molécule.
- (u) SCF-LCAO-MO optimisation partielle de 18 STO. La méthode employée se base sur l'ajustement automatique de la valeur de μ à une valeur proche de la valeur expérimentale (au lieu d'ajuster au minimum de l'énergie). On trouve ainsi la valeur des différents paramètres.

- (v) SCF-MO
- (w) Valeur expérimentale rapportée par H.C.HURLEY, Proc.Phys.Soc.
London A 69, 301 (1956)
- (x) Valeur calculée à partir de données rapportées par G.HERZBERG
"Molecular Structure and Spectra I. Spectra of Diatomic Molecules". D.Van Nostrand Co. Inc.New-York,p.5136 (1950)
- (y) G.HERZBERG - "Diatomic Molecules", D.Van Nostrand Co. Princeton N.J. 2 ed. (1955)
- (z) En augmentant le nombre de termes considérés dans les fonctions d'onde.

PARTIE III

DISCUSSION DE LA METHODE EMPLOYEE ET DES RESULTATS OBTENUS

La méthode employée utilise les hypothèses suivantes :

- I. On suppose que la fonction d'onde de HF peut se dériver de celle correspondant à l'ion F⁻ par le développement en série :

$$(44) \psi_{HF} = [A_0 + A_1 \sum_{i=1}^8 z_i + A_2 \sum_{i=1}^8 z_i^3 + \dots + A_r \sum_{i=1}^8 z_i^{2r-1}] \psi_F \quad (4)$$

ici nous avons envisagé seulement le premier terme du développement.

- II. On tient compte uniquement des électrons 2 s et 2 p en supposant que les deux électrons 1 s donnent, avec le noyau de F, un champ de symétrie sphérique qui dépend d'une charge apparente attribuée au dit noyau.
- III. On considère que le comportement des électrons 2 s et 2 p est exprimé par une fonction d'onde antisymétrique (equation (11)) formée par le produit des fonctions mono-électroniques.
- IV. On considère que les fonctions monoélectroniques sont des fonctions d'orbitales du type de SLATER.
- V. On suppose que la charge effective du proton par rapport aux électrons et par rapport au noyau de fluor est égale à 1.

Lorsque l'on examine les résultats au tableau I, on s'aperçoit qu'ils sont assez bons en ce qui concerne le moment dipolaire et la constante de force. Dans les deux cas, l'accord avec quelques résultats expérimentaux de la littérature est assez surprenant. Exemple :

$$\begin{aligned} \mu_{\text{calc.}} &= 1,840 \text{ D.} & \mu_{\text{exp.}} &= 1,83 \pm 0,05 \text{ D.} \quad (11) \\ f_{\text{calc.}} &= 9,567 \cdot 10^5 \text{ dy./cm;} & f_{\text{exp.}} &= 9,569 \cdot 10^5 \text{ dy./cm} \end{aligned}$$

(note (e) du tableau I)

En ce qui concerne la valeur de D_e (ou celle de $E_{HF}-E_F$), calculée à partir de la fonction ϕ_{2s} non-orthonormée à ϕ_{1s} , le désaccord est assez grand avec les résultats expérimentaux ; pour cette raison, on a essayé d'améliorer les résultats en faisant ϕ_{2s} ortho-normée à ϕ_{1s} par l'emploi de la fonction :

$$(45) \quad \phi'_1 = (1-S^2)^{-\frac{1}{2}} (\phi_1 - S\phi_0) ; S = \int \phi_0 \phi_1 d\tau ; \phi_0 = C_0 e^{-2BZ_F r_Z}$$

(la molécule doit être toujours étudiée comme un système à 8 électrons).

Alors on obtient la correction :

$$(46) \quad (E'_{HF}-E'_F) = (E_{HF}-E_F) - \frac{K}{2} [2,36512 A_0^2 Z_F^2 + 41,657495 A_1^2 + 9,01037 Z_F^2]$$

Les valeurs présentées entre parenthèses aux tableaux I et II ont été calculées avec la formule (46) et les A_0 , A_1 et Z_F initialement trouvés.

Si l'on tient compte des valeurs résultant de cette correction, on peut considérer que la principale raison de désaccord initial pour les valeurs de D_e , a pour origine la non-orthonormalité de ϕ_{2s} à ϕ_{1s} . On peut conclure à la nécessité d'employer la fonction ϕ'_1 au lieu de ϕ_1 dans tous les calculs ultérieurs.

En ce qui concerne l'hypothèse I, nous suggérons l'emploi du troisième terme de la série, ce qui permettra d'avoir une idée de la rapidité de convergence du résultat et de se rendre compte s'il y a un changement important dans la valeur de D_e . WEISLINGER a fait une telle analyse de la convergence⁽⁴⁾ dans l'étude des

polarisabilités ioniques. Le problème que présenterait l'introduction et l'ajustement du paramètre A_2 pourrait être résolu en appliquant la méthode des multiplicateurs de LAGRANGE en même temps que le théorème du VIRIEL.

On s'aperçoit que l'influence négative de l'hypothèse II est moins grande en faisant l'orbitale 2 s orthonormale à l'orbitale 1 s. Il convient d'apporter une telle amélioration car KASTLER⁽⁸⁾ a montré que la non-orthogonalité se manifeste avant tout dans les termes d'énergie cinétique. Dans notre étude, ces termes sont très importants à cause de l'application du théorème du VIRIEL. KASTLER⁽⁵⁾ a étudié la validité de ce théorème dans le cas des molécules diatomiques.

Pour améliorer les orbitales que nous avons employées (hypotheses III et IV), on peut assigner des paramètres indépendants aux fonctions d'onde 2 s et 2 p. Cependant, il nous semble que l'amélioration ainsi apportée ne saurait être très grande.

On a beaucoup étudié la possibilité d'appliquer les orbitales de SLATER à l'acide fluorhydrique⁽⁷⁾⁽¹⁶⁾⁽²²⁾⁽³⁰⁾ et on les a comparées avec d'autres types d'orbitales⁽¹⁴⁾⁽²⁰⁾⁽²⁷⁾. Généralement la conclusion est que, pour avoir des résultats plus précis, il convient d'utiliser des orbitales plus complexes et représentatives que celles de SLATER. Néanmoins, nous proposons que l'étude soit poursuivie avec les orbitales employées ici, en prenant pour ϕ_{1s} l'orbitale ϕ'_1 formule, (45), et que l'on ne change celles-ci qu'une fois faite l'analyse des hypothèses I, II et V.

Il est très important d'analyser l'hypothèse V qui considère le proton avec une charge apparente égale à 1 car la valeur de D_e est fortement modifiée pour des petites variations de Z_H . Dans ce

cas, il est conseillé de chercher une méthode d'optimisation pour ce paramètre.

Le fait que l'assignation de différentes valeurs à $(\bar{\Delta T} - \Delta E)$ n'ait pas apporté d'amélioration pour $(E_{HF} - E_F)$, laisse supposer qu'outre un développement en série plus complet de Ψ_{HF} et une correction de l'hypothèse V, le cheminement le plus logique est de considérer des fonctions d'onde plus précises.

Ceci fait, il conviendra plus tard de poursuivre l'étude par l'analyse de la fonction d'onde (5) en appliquant la méthode des densités électroniques et en regardant le comportement de la courbe de potentiel. Il serait également utile de calculer d'autres propriétés de la molécule avec la même fonction d'onde. Il y a eu d'ailleurs d'autres études faites sur ce même sujet, par d'autres méthodes ⁽³³⁾⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾.

CONCLUSION

Le but de notre travail a été d'étudier la possibilité d'appliquer aux molécules diatomiques, la méthode développée par J.BARRIOL et J.REGNIER ⁽¹⁾. Le résultat a été très encourageant en ce qui concerne le moment dipolaire et la constante de force de l'acide fluorhydrique dont les valeurs calculées sont très proches des valeurs expérimentales. De plus, nous pouvons dire que la méthode de calcul est beaucoup plus simple que celles trouvées dans la littérature pour des résultats équivalents ⁽¹⁴⁾⁽²⁰⁾⁽²³⁾⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾ (cf.Tableau II). Il nous semble nécessaire que l'étude soit poursuivie en l'étendant à d'autres molécules diatomiques.

ANNEXE I.

Dans la résolution des termes comportant le rayon r_{Hs} , c'est-à-dire la distance entre le noyau d'hydrogène et l'électron s , il apparaît nécessaire d'étudier ces termes dans un système de coordonnées elliptiques avec le noyau de F à l'origine et le noyau de H du côté positif de l'axe des z . De l'application d'un tel système il résulte les différentes intégrales ci-dessous : (nous présentons d'abord les formules générales et ensuite d'une façon plus explicite celles employées dans le présent travail)

$$[\xi^N] = \int_1^\infty \xi^N e^{-ABZ_F \xi} d\xi = \frac{N! e^{-ABZ_F}}{(ABZ_F)^{N+1}} \sum_{K=0}^N \frac{(ABZ_F)^K}{K!}$$

$$[\eta^N] = \int_{-1}^{+1} \eta^N e^{-ABZ_F \eta} d\eta = \frac{N! e^{ABZ_F}}{(ABZ_F)^{N+1}} \sum_{K=0}^N \frac{(-ABZ_F)^K}{K!} - [\xi^N]$$

$$[\xi^0] = e^{-ABZ_F / ABZ_F}$$

$$[\xi^1] = (1 + ABZ_F) e^{-ABZ_F / (ABZ_F)^2}$$

$$[\xi^2] = (1 + ABZ_F + \frac{(ABZ_F)^2}{2}) 2 e^{-ABZ_F / (ABZ_F)^3}$$

$$[\xi^3] = (1 + ABZ_F + \frac{(ABZ_F)^2}{2} + \frac{(ABZ_F)^3}{6}) 6 e^{-ABZ_F / (ABZ_F)^4}$$

$$[\xi^4] = (1 + ABZ_F + \frac{(ABZ_F)^2}{2} + \frac{(ABZ_F)^3}{6} + \frac{(ABZ_F)^4}{24}) 24 e^{-ABZ_F / (ABZ_F)^5}$$

$$[\xi^5] = (1 + ABZ_F + \frac{(ABZ_F)^2}{2} + \frac{(ABZ_F)^3}{6} + \frac{(ABZ_F)^4}{24} + \frac{(ABZ_F)^5}{120}) 120 e^{-ABZ_F} / (ABZ_F)^6$$

$$[\eta^0] = e^{ABZ_F / ABZ_F} - [\xi^0]$$

$$[\eta^1] = (1 - ABZ_F) e^{ABZ_F / (ABZ_F)^2} - [\xi^1]$$

$$[\eta^2] = (1 - ABZ_F + \frac{(ABZ_F)^2}{2}) 2 e^{ABZ_F / (ABZ_F)^3} - [\xi^2]$$

$$[\eta^3] = (1 - ABZ_F + \frac{(ABZ_F)^2}{2} - \frac{(ABZ_F)^3}{6}) 6 e^{ABZ_F / (ABZ_F)^4} - [\xi^3]$$

$$[\eta^4] = (1 - ABZ_F + \frac{(ABZ_F)^2}{2} - \frac{(ABZ_F)^3}{6} + \frac{(ABZ_F)^4}{24}) 24 e^{ABZ_F / (ABZ_F)^5} - [\xi^4]$$

$$[\eta^5] = (1 - ABZ_F + \frac{(ABZ_F)^2}{2} - \frac{(ABZ_F)^3}{6} + \frac{(ABZ_F)^4}{24} - \frac{(ABZ_F)^5}{120}) 120 e^{ABZ_F / (ABZ_F)^6} - [\xi^5]$$

ANNEXE II.

Application de l'hypothèse suivant laquelle la courbe de potentiel est une parabole dans l'intervalle $0,9171 \leq A \leq 0,9371$.

On peut démontrer facilement que :

$$E - E_0 = \frac{1}{2} f (A - A_0)^2$$

où les lettres ont la même signification que dans la formule (40)

$$E_1 - E_0 = \frac{1}{2} f (A_1 - A_0)^2; \quad E_2 - E_0 = \frac{1}{2} f (A_2 - A_0)^2$$

$$\frac{E_1 - E_0}{E_2 - E_0} = \left(\frac{A_1 - A_0}{A_2 - A_0} \right)^2$$

$$\text{si } A_1 = 0,9271 \overset{\circ}{\text{\AA}} \text{ et } A_2 = 0,9371 \overset{\circ}{\text{\AA}}$$

$$\text{alors } E_1 = E_{0,9271} \quad ; \quad E_2 = E_{0,9371}$$

$$\text{et } A_0 = 0,9171 \quad ; \quad E_0 = E_{0,9171}$$

alors

$$\frac{E_1 - E_0}{E_2 - E_0} = \frac{1}{4} \quad ; \quad \Delta^1 = 4 E_1 - E_2 - 3 E_0 = 0$$

Le processus suivi a été :

a) Ayant fixé $A = 0,9171 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ y $Z_H = 1,0$ on donne une valeur à Z_n . Ainsi le seul paramètre qui peut varier est Z_F .

b) On calcule $(E_{HF} - E_F)$ pour différentes valeurs de Z_F . On fait varier Z_F dans la programmation par des incréments $\Delta_1 Z_F$. Les

valeurs Z_F et de $\Delta_I Z_F$ sont modifiées d'une façon adéquate jusqu'à ce que l'on soit sûr d'avoir la valeur minimale possible. La valeur de l'énergie est optimisée jusqu'au sixième chiffre décimal.

c) En gardant fixes les valeurs de Z_F et Z_n , on donne à A les valeurs 0,9271 et 0,9371 et l'on calcule les énergies respectives.

d) On calcule Δ' . Si sa valeur est plus grande que zéro, on augmente la valeur de Z_n ; en cas contraire, on la fait diminuer. Avec la nouvelle valeur de Z_n , on recommence le processus en a). On fait varier $\Delta_I Z_n$ jusqu'à l'optimisation du résultat.

On considère le processus terminé quand Δ' est plus petit que 10^{-7} .

e) De la mémoire de la machine, on extrait les valeurs de Z_F et Z_n qui ont optimisé $(E_{HF} - E_F)$. Avec elles, E_0 et E_2 , on calcule A_0 , A_1 , μ et f .

En toute rigueur, cette méthode ne distingue pas le cas d'une courbe à concavité positive ou négative. Ce problème a été résolu en faisant l'analyse des valeurs E_0 , E_1 et E_2 extraites à chaque étape considérée comme importante.

BIBLIOGRAPHIE

J.BARRIOL et J.REGNIER

- (1) Contribution au calcul variationnel des polarisabilités moléculaires.-C.R.Acad.Sci.237,307-8 (1953)

J.BARRIOL et Mme S.REGNIER

- (2) Relation entre le modèle métallique des électrons et les orbitales moléculaires L.C.A.O. - J.Chim.Phys.,53, 929-32 (1956)
- (3) Relation entre le modèle métallique des électrons et les orbitales moléculaires L.C.A.O. - Cahier de Physique,n°75 et n° 76, p;63-4 (1956).

E.WEISLINGER

- (4) Contribution au calcul variationnel des polarisabilités ioniques. - J.Chim.Phys., 55, 528-39 (1958)

D. KASTLER

- (5) Sur le théorème du Viriel relatif aux molécules diatomiques. - Ann.Univers.Saraviensis (Sciences), I-2,p.91-2 (1952)
- (6) Théorie quantique de la molécule d'acide fluorhydrique. C.R.Acad.Sci., 236, 1271-3 (1953)
- (7) Théorie quantique de la molécule HF. - J.Chim.Phys. 50, 556-72 (1953)
- (8) Sur le rôle des électrons non liants dans la formation de l'énergie de covalence. Exemple de la molécule d'acide fluorhydrique. - C.R. Acad.Sci., 236, 1359-61 (1953).

G.A.KUIPERS , D.F.SMITH and A.H.NIELSEN

- (9) Infrared spectrum of hydrogen fluoride.- J.Chem.Phys. 25 (2), 275-9 (1956)

N. BRUCE HANNAY and Ch. P. SMYTH

- (10) The Dipole moment of hydrogen fluoride and the ionic character of bonds. - J. Am. Chem. Soc. 68 (1), 171-3 (1946).

S. I. CHAN, D. I. KENBERRY and T. P. DAS

- (11) Remarks on the determination of electric dipole moments from rotational magnetic moments - The dipole moment of hydrogen fluoride. - J. Chem. Phys., 41 (7), 2107-10 (1964).

R. WEISS

- (12) Stark effect and hyperfine structure of hydrogen fluoride Phys. Rev., 131, 659-65 (1963)

A. M. KARO and L. C. ALLEN

- (13) Configuration interaction in the hydrogen fluoride molecule. - J. Am. Chem. Soc., 80 (III), 4496-9 (1958)
- (14) L.C.A.O.-Wave functions for hydrogen fluoride with Hartree-Fock atomic orbitals. - J. Chem. Phys., 31 (4), 968-77 (1959)
- (15) Basis functions for ab-initio calculations. - Rev. Mod. Phys. 32 (2), 275-85 (1960)

B. J. RANSIL

- (16) Studies in molecular structure I. Scope and summary of the diatomic molecule program. - Rev. Mod. Phys., 32 (2), 239-44 (1960)
- (17) Studies in molecular structure II. LCAO-MO-SCF Wave functions for selected first-row diatomic molecules. - Rev. Mod. Phys., 32 (2), 245-54 (1960).

A. B. F. DUNCAN

- (18) The electronic structure of hydrogen fluoride. - J. Am. Chem. Soc., 77, 2107-10 (1955).

M. KRAUSS

- (19) Electronic structure of some diatomic hydrides. - J.Chem.Phys., 28 (6), 1021-26 (1958)

R. MOCCIA

- (20) One-center basis set self-consistent field molecular orbitals (SCF-MO) I. HF, CH₄ and SiH₄. - J.Chem.Phys., 40 (8) 2164-76 (1964)

A.C. HURLEY

- (21) Electronic structure of the first row hydrides BH, CH, NH, OH and FH I. Ground states.- Proc.Roy.Soc. (London).A 248, 119-35 (1958)
- (22) Elimination of atomic errors from molecular calculations. Rev.Mod.Phys., 35 (3), 448-56 (1963).

E. CLEMENTI

- (23) SCF-MO Wave functions for the hydrogen fluoride molecule. J.Chem.Phys., 36 (1), 33-44 (1962).

R.K. NESBET

- (24) Diatomic molecule project at RIAS and Boston University.- Rev.Mod.Phys., 32 (2), 272-3 (1960)
- (25) Approximate Hartree-Fock calculations for the hydrogen fluoride molecule. - J.Chem.Phys., 36, 1518-33 (1962).

A. MUKHERJI and M. KARPLUS

- (26) Constrained molecular wavefunctions : HF molecule. - J.Chem.Phys., 38, 44-8 (1963).

Ch. R. MUELLER

- (27) Semilocalized orbitals II. A comparison of atomic, molecular and semilocalized orbital method for diatomic hydrogen fluoride. - J.Chem.Phys., 19 (12), 1498-9 (1951)

R.A. BALLINGER

- (28) Electronic structure of hydrogen fluoride. - Mol.Phys., 2 139-57 (1959)

D.R. HARTREE.

- (29) Results of calculations of atomic wavefunctions I. - Survey and self consistent fields for Cl^- and Cu^+ . - Proc. Roy.Soc. (London) - A 141, 282-301 (1933)

S. FRAGA and S.J. RAUSIL

- (30) Studies in molecular structure III. Population analyses for selected first-row diatomic molecules. - J.Chem.Phys. 34 (3), 727-42 (1961).

S.M. BLINDER

- (31) On the bonding character of first-row monohydrides. - J.Chem.Phys., 41 (12), 4004-5 (1964)

E. CLEMENTI and C.C.J. Roothaan

- (32) Accurate analytical self-consistent field functions for atoms II. Lowest configurations of the neutral first row atoms. - Phys.Rev., 127, 1618-20 (1962)

R.M. STEVENS and W.N. LIPSCOMB

- (33) Perturbed Hartree-Fock calculations III. Polarizability and magnetic properties of the HF molecule. - J.Chem.Phys. 41 (1), 184-94 (1964)

C.W. KERN and M. KARPLUS

- (34) Analysis of charge distributions : Hydrogen fluoride. - J.Chem.Phys., 40 (5), 1374-89 (1964).

F. JENC

- (35) Reduced theoretical potential curves of first row diatomic hydrides - Czechoslov.Chem.Comm., 28, 2052-63 (1963).

- (36) Quantum theory of molecular electronic structure. - ROBERT G. PARR. - W.A. Benjamin Inc., New-York, Amsterdam (1964)

Vu et approuvé

Nancy, le 17 février 1966

Le DOYEN de la Faculté
des Sciences de Nancy

J. AUBRY

Vu et permis d'imprimer

Nancy, le 18 février 1966

Le RECTEUR, Président du
Conseil de l'Université

P. IMES

2ème Thèse

Sujet proposé par la Faculté :

LES SONDES A RESONANCE DANS LES PLASMAS

